



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(51) Int Cl.7: **C23C 8/36, C23C 8/38**

(21) Anmeldenummer: **01110904.8**

(22) Anmeldetag: **11.12.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT PT SE

(30) Priorität: **15.12.1997 DE 19755595**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
98965249.0 / 1 044 289

(71) Anmelder: **Volkswagen AG**
38436 Wolfsburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Rodriguez Cabeo, Emilio**
38550 Isenbüttel (DE)

• **Laudien, Günther**
38542 Leiferde (DE)
• **Rie, Kyong-Tschong**
38124 Braunschweig (DE)
• **Biemer, Swen**
38100 Braunschweig (DE)

(74) Vertreter: **Fritz, Edmund Lothar, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwaltskanzlei Fritz
Ostentor 9
59757 Arnsberg-Herdringen (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 05 - 05 - 2001 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Plasmaborierung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren, wobei man einem Reaktor (10) ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zuführt und in dem Reaktor (10) eine Glimmentladung erzeugt. Bekannte Verfahren zum Plasmaborieren von z. B. metallischen Oberflächen haben den Nachteil, daß sie nicht zu porenfreien Boridschichten führen und eignen sich daher nicht für industrielle Serienanwendungen. Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß man die Parameter der Erzeugung des in einem Behandlungsraum (11) des Reaktors (10) erzeugten Plasmas so wählen muß, daß man einen erhöhten Anteil an angeregten Borpartikeln im Plasma erhält. Man gelangt so zu porenfreien Boridschichten. Die Plasmaborierung eignet sich z. B. zur Beschichtung von Bauteilen, die eine Oberfläche mit hoher Verschleißfestigkeit aufweisen müssen, da sie einer erhöhten Beanspruchung ausgesetzt sind, z. B. Zahnräder, Nockenwellen und dergleichen. Erfindungsgemäß verwendet man eine Vorrichtung mit einem Plasmagenerator, der eine gepulste Gleichspannung mit einer veränderbaren Pulsbreite und/oder Pulspause liefert.

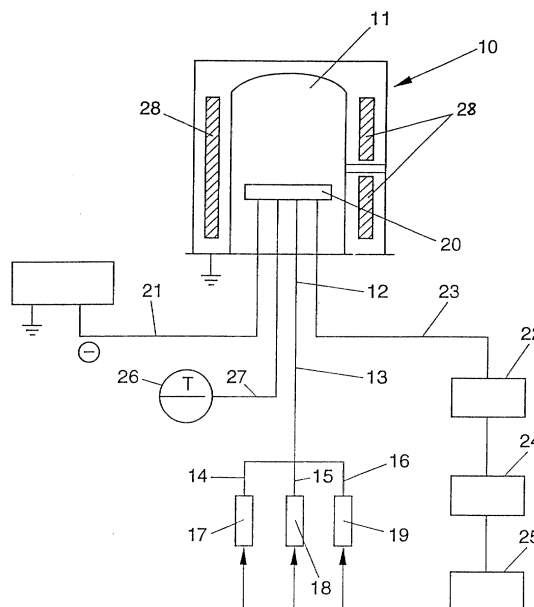


FIG. 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren umfassend einen Reaktor, dem ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zugeführt werden kann und in dem eine Glimmentladung erzeugt wird. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Plasmagenerator aufweist, der eine gepulste Gleichspannung mit einer veränderbaren Pulsbreite und/oder Pulspause liefert.

[0002] Das zu den thermochemischen Behandlungsverfahren zählende Borieren ermöglicht vorzugsweise an metallischen Bauteilen die Erzeugung verschleißfester Oberflächenschichten, die gegen hohe abrasive und adhäsive Verschleißbeanspruchung ausgezeichnet schützen. Industriell angewendete Borierv Verfahren arbeiten bislang häufig mit festen Borspendermedien in Form von z. B. Pulvern oder Pasten. Diese Verfahren haben jedoch eine Reihe von Nachteilen, die die Erzeugung von Boriden auf bestimmte Anwendungsfälle beschränkt, für die keine alternativen Behandlungen mit einem vergleichbaren Verschleißschutz existieren. Zu diesen Nachteilen gehören z. B. der hohe manuelle Aufwand durch das Handling. Das Bauteil muß in Pulver eingepackt werden bzw. die Borierpaste muß verstrichen werden und anschließend müssen die Boriermittelreste entfernt werden. Die Boriermittelreste sind aus ökologischen Gründen auf geeigneten Deponien zu entsorgen. Die bekannten Verfahren sind häufig nicht oder nicht ausreichend regelbar. Eine Automatisierung der Verfahren ist nicht möglich.

[0003] Es wurden daher Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren entwickelt, bei denen man einem Reaktor ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zuführt und in dem Reaktor eine Glimmentladung erzeugt. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in der DE 196 02 639 A1 beschrieben. Bereits in dieser Druckschrift ist die Problematik beim Plasmaborieren von z. B. metallischen Oberflächen angesprochen, die darin besteht, daß sich Schichten mit einem nicht unwesentlichen Anteil an Poren bilden. Dies wirkt sich negativ auf die Verschleißbeständigkeit der borierten Oberfläche aus. Aber auch das Verfahren zur Plasmaborierung, wie es in der genannten Druckschrift beschrieben ist, konnte nicht zur industriellen Serienanwendungen entwickelt werden.

[0004] Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Vorrichtung wenigstens einen Massendurchflußmesser auf für die Messung und/oder Einstellung der Zusammensetzung und/oder des Durchflusses eines oder mehrerer der Gase in dem Gasmedium. Man kann damit jederzeit messen, welche momentane Gaszusammensetzung das dem Reaktor zugeführte Gasmedium aufweist und kann daraufhin die Zusammensetzung des Gasmediums verändern und/oder den jeweiligen

Durchfluß eines oder mehrerer der in dem Gasmedium enthaltenen Gase verändern. Dadurch ist es möglich, Einfluß auf das Verfahren zu nehmen. Man kann beispielsweise durch eine Änderung der Gaszusammensetzung während des Verfahrens Einfluß auf die Schichtbildung nehmen, dies dabei wiederum gegebenenfalls in Abhängigkeit von den Ergebnissen der Analyse der ermittelten Partikelzusammensetzung im Plasma. Vorzugsweise arbeitet man mit einem Gasmedium, das zwei oder drei Komponenten enthält, beispielsweise ein Bortrihalogenid, Wasserstoff und ein Edelgas. Es sind daher vorzugsweise drei Massendurchflußmesser vorhanden, jeweils für die Messung und/oder Einstellung des Durchflusses jeder dieser drei Komponenten.

[0005] Vorzugsweise verwendet man für die erfindungsgemäße Vorrichtung einen gasartunabhängigen Druckmesser, um den Behandlungsdruck zu messen. Dieser gasartunabhängige Druckmesser ist vorzugsweise rechnergesteuert geregelt.

[0006] Die Verteilung des Gases im Behandlungsraum des Reaktors kann man z. B. über eine Gasdusche vornehmen.

[0007] Weiterhin, im Fall eines thermisch zersetzbaren Borspenders, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, einen gekühlten Gaseinlaß zu verwenden, da man so eine bessere Ausnutzung des eingeleiteten Borspendermediums erzielen kann.

[0008] Aus umwelttechnischen Gründen ist es gemäß einer Weiterbildung der Erfindung weiterhin vorteilhaft, eine Gasreinigungseinrichtung zu verwenden für die Abgasbehandlung, um den Boranteil im Abgas zu minimieren und damit die Umweltbelastung des Verfahrens. Beispielsweise kann man hierzu eine solche Anordnung verwenden, bei der die Gasreinigungseinrichtung einer an den Behandlungsraum angeschlossenen Vakuumpumpe nachgeschaltet ist.

[0009] Um die gewünschte Behandlungstemperatur zu erzielen, kann gemäß einer Weiterbildung der Erfindung der Reaktor eine Zusatzheizung aufweisen.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, das mittels einer Vorrichtung mit den Merkmalen eines der Vorrichtungsansprüche 1 bis 10 durchgeführt wird.

[0011] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben. Dabei zeigen

Fig. 1 eine schematisch vereinfachte Darstellung einer erfindungsgemäßen Anlage zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren

Fig. 2 ein Diagramm betreffend die zeitliche Änderung der Spannung bei dem gepulsten Gleichstrom der für ein erfindungsgemäßes Verfahren verwendet wird.

[0012] Zunächst wird auf Fig. 1 Bezug genommen. Die Darstellung zeigt ein Schema des Anlagenaufbaus einer Anlage wie sie in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren verwendbar ist. Die Anlage umfaßt einen Reaktor 10 mit einem Behandlungsraum 11, in dem das Plasma erzeugt wird. Der Behandlungsraum 11 des Reaktors 10 wird beschickt mit einem Borspendermedium, das über einen Gaseinlaß 12 und die Zufuhrleitung 13 in den Behandlungsraum 11 gelangt. An die Zufuhrleitung 13 sind insgesamt drei Speiseleitungen angeschlossen, über die die einzelnen Komponenten des Behandlungsgases zugeführt werden. Diese Komponenten sind zum einen das Bortrihalogenid, z. B. Bortrichlorid oder Bortrifluorid, das über die Zweigleitung 14 zugeführt wird, die in die Zufuhrleitung 13 einmündet. Die zweite Komponente ist Wasserstoffgas, das über die Zweigleitung 15 zugeführt wird, die ebenfalls in die Zufuhrleitung 13 einmündet. Die dritte Komponente ist ein Edelgas, z. B. Argon das über die Zweigleitung 16 zugeführt wird, die ebenfalls in die Zufuhrleitung 13 einmündet. Für alle drei Komponenten sind jeweils Massendurchflußmesser 17, 18 bzw. 19 vorgesehen, mittels derer der Durchfluß der jeweiligen Komponente des Behandlungsgases einstellbar und messbar ist.

[0013] Der Reaktor 10 umfaßt weiterhin eine Chargierplatte 20, die sich im Reaktorraum 11 befindet und auf zwei Stützisolatoren und der stromführenden Stütze aufliegt (nicht dargestellt). Die Versorgung mit Spannung zur Erzeugung der Glimmentladung erfolgt über die schematisch dargestellte Spannungsversorgungsleitung 21. Der Plasmagenerator liefert eine gepulste Gleichspannung mit einer veränderbaren Pulsbreite bzw. Pulspause wie noch weiter unten erläutert wird.

[0014] Die Zusammensetzung und der Durchfluß des Behandlungsgases werden mit Hilfe der Massendurchflußmesser 17, 18, 19 eingestellt. Die Messung des Behandlungsdruckes erfolgt über einen gasartunabhängigen Druckmesser und wird außerdem rechnergesteuert geregelt. Die Druckmessung und Druckregelung erfolgt mittels der in dem Schema mit 22 bezeichneten Einrichtung, die über die Leitung 23 mit dem Behandlungsraum 11 verbunden ist. An diese Leitung 23 ist der Druckregelung 22 nachgeschaltet eine Vakuumpumpe 24 angeschlossen. Dieser Vakuumpumpe 24 nachgeschaltet befindet sich in dieser Abgasleitung eine Einrichtung 25 zur Abgasreinigung, die für eine ausreichende Abgasbehandlung sorgt.

[0015] Die Regelung der Temperatur des Plasmagenerators erfolgt über die Temperaturregelungseinrichtung 26 und die Leitung 27.

[0016] Die erfindungsgemäße Anlage verfügt außerdem über eine Zusatzheizung 28, die im Reaktor 10 untergebracht ist zur Erzielung der gewünschten Behandlungstemperatur im Behandlungsraum 11.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht arbeitet vorzugsweise im Niederdruckbereich, z. B. im Bereich von 1 bis 10 hPa, und wird durch eine elektrische Aktivierung der Gasatmosphäre unterstützt. Die zu behandelnden (borierenden) Bauteile werden kathodisch gegen die Behälterwand des Behandlungsraums geschaltet. Das vorzugsweise aus Bortrihalogenid, z. B. Bortrichlorid oder Bortrifluorid, Wasserstoff und Edelgas bestehende Gasmedium wird in den Behandlungsraum 11 gegeben und erfährt neben der thermischen eine elektrische Aktivierung durch Glimmentladung. Die Behandlungstemperatur ist abhängig von dem zu borierenden Werkstoff der jeweiligen Bauteile und liegt beispielsweise oberhalb von 700 °C, vorzugsweise bei 800 °C oder darüber.

[0018] Es wird vorzugsweise eine gepulste Gleichspannung angelegt, um eine Aktivierung der Oberfläche durch den Edelgas-Ionenbeschuß vor der Behandlungsphase zu ermöglichen. Darüber hinaus werden während der Behandlung aktive angeregte Borpartikel erzeugt, die zur Oberfläche des Bauteils gelangen und dort in erster Linie durch Diffusion Boride bilden. Die Reduktion des in der Atmosphäre vorliegenden Halogens, das aus dem Bortrihalogenid erzeugt wird, wird durch den im Plasma erzeugten atomaren Wasserstoff, der aus dem zugeführten H₂ Gas entsteht, begünstigt.

[0019] Das Diagramm gemäß Fig. 2 zeigt beispielhaft einen möglichen Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit für einen gepulsten Gleichstrom wie er für ein erfindungsgemäßes Verfahren besonders vorteilhaft ist. Die Spannung liegt z. B. in einem mittleren Bereich bei 650 Volt, wobei der Spannungsimpuls beispielsweise 160 µs aufrechterhalten wird und die Pulspause beispielsweise 50 µs beträgt. Die Pulspause ist also etwa um den Faktor 3 kürzer als die Dauer des Gleichspannungspulses. Die Periodendauer beträgt in dem Ausführungsbeispiel 210 µs und somit beträgt die Frequenz 4,762 kHz. Das Tastverhältnis definiert als das Verhältnis aus der Länge der Pulsdauer zur Pulspause innerhalb eines Pulses liegt in dem Ausführungsbeispiel bei 3,2. Es wurde festgestellt, daß man bei Verwendung einer relativ hohen Spannung eine längere Pulspause benötigt. Bei Verwendung von Argon im Behandlungsgas lassen sich aber auch bei relativ geringen Spannungen, z. B. im Bereich oberhalb von 500 Volt gute Ergebnisse erzielen.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren umfassend einen Reaktor mit einem Behandlungsraum, in dem eine Glimmentladung erzeugt wird und eine Zufuhreinrichtung, über die dem Reaktor ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung einen Plasmagenerator aufweist, der eine gepulste Gleichspannung mit einer veränderbaren Pulsbreite und/oder Pulspause liefert.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens ein Massendurchflußmesser (17,18,19) vorgesehen ist für die Messung und/oder Einstellung der Zusammensetzung und/oder des Durchflusses wenigstens eines der Gase in dem Gasmedium. 5

3. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens zwei, vorzugsweise drei Massendurchflußmesser (17,18,19) vorhanden sind, jeweils für die Messung und/oder Einstellung des Durchflusses von Borspendermedium und/oder Wasserstoff und/oder Edelgas. 10
15

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein gasartunabhängiger (22) Druckmesser für die Messung des Behandlungsdrucks vorgesehen ist. 20

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der gasartunabhängige Druckmesser (22) für die Messung des Behandlungsdruckes rechnergesteuert geregelt wird. 25

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verteilung des Gases im Behandlungsraum über eine Gasdusche erfolgt. 30

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese einen gekühlten Gaseinlaß, insbesondere für das eingeleitete Borspendermedium aufweist. 35

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese eine Gasreinigungseinrichtung (25) für die Abgasbehandlung aufweist. 40

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gasreinigungseinrichtung (25) einer an den Behandlungsraum angeschlossenen Vakuumpumpe (24) nachgeschaltet ist. 45

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** für den Reaktor (11) eine Zusatzheizung (28) zur Erzielung einer gewünschten Behandlungstemperatur vorgesehen ist. 50

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mittels einer Vorrichtung mit den Merkmalen einer der Ansprüche 21 bis 30 durchgeführt wird. 55

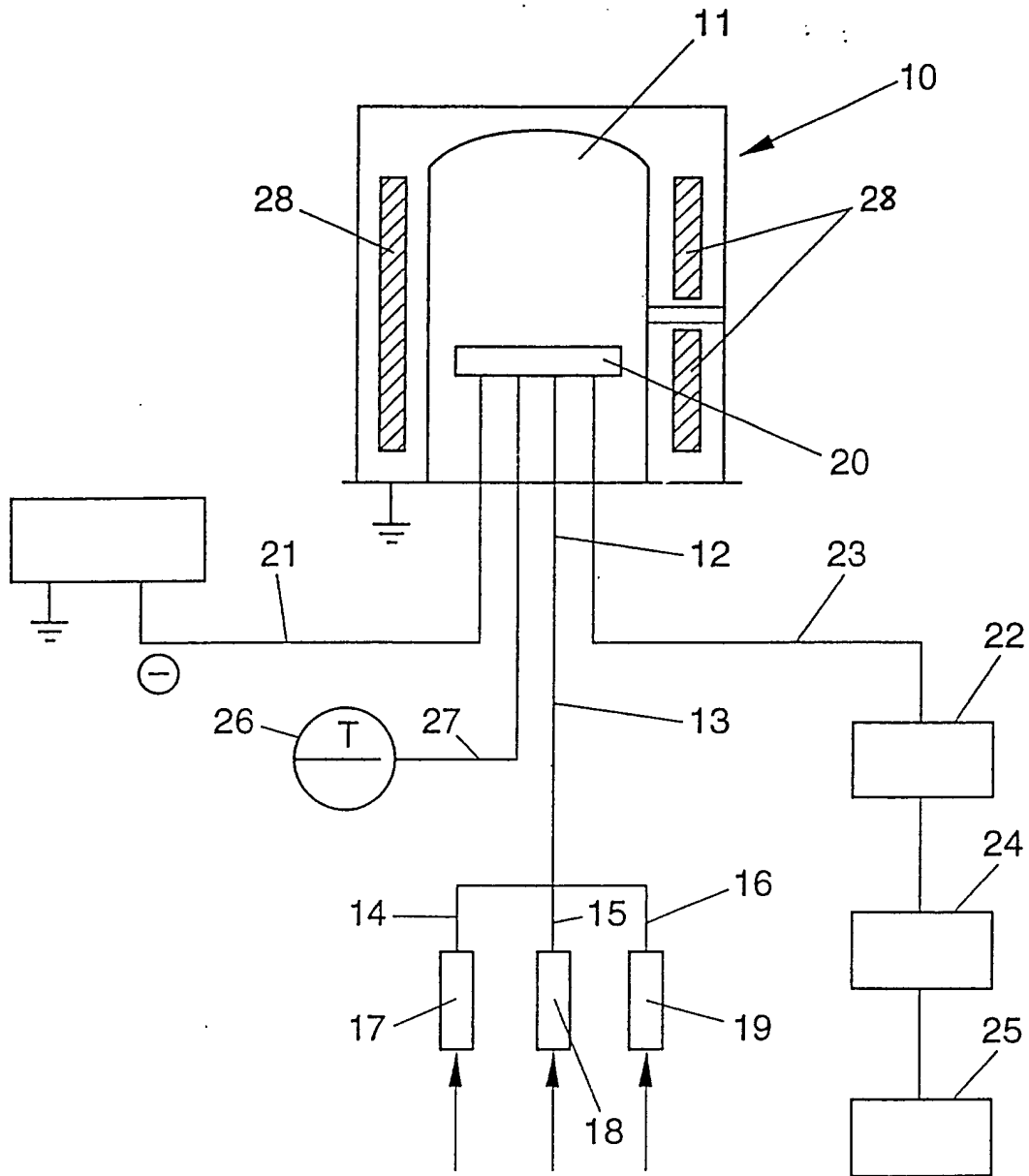


FIG. 1

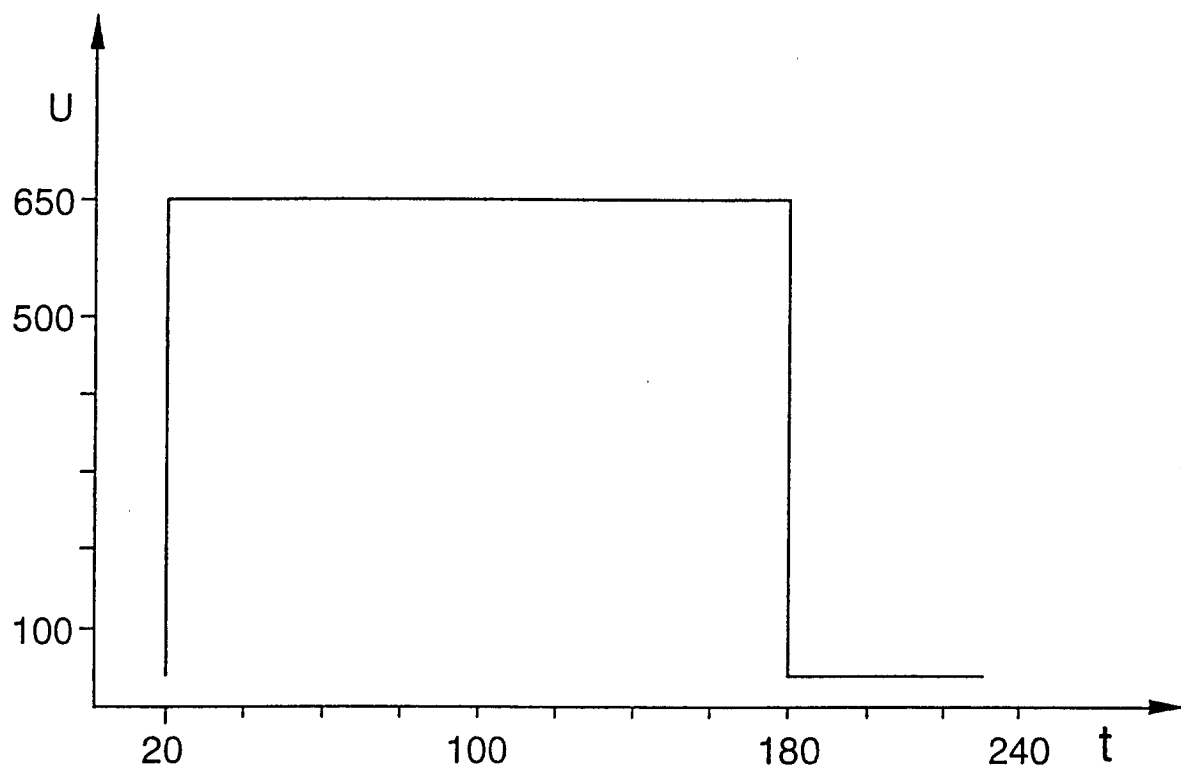


FIG. 2